

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-113621

(43)公開日 平成8年(1996)5月7日

(51)Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 290/06	MRX			
C 0 8 G 18/67	NFA			

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 11 頁)

(21)出願番号 特願平6-249277

(22)出願日 平成6年(1994)10月14日

(71)出願人 000004178

日本合成ゴム株式会社
東京都中央区築地2丁目11番24号

(71)出願人 592222639

デー エス エム エヌ. ヴェー.
DSM N. V.
オランダ 6411 テーイー ヘルレン
ヘット オーバールーン 1

(72)発明者 高瀬 英明

東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合
成ゴム株式会社内

(74)代理人 弁理士 大島 正孝

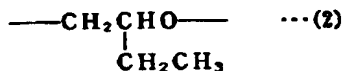
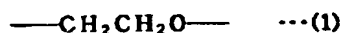
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 液状硬化性樹脂組成物

(57)【要約】

【構成】 [1] (A) (a) 下記式(1)および
(2)

【化1】



【効果】 引張弾性率が室温で小さくかつ低温での温度依存性が小さい硬化物を与えると共にガラスとの密着性および剥離性に優れる。

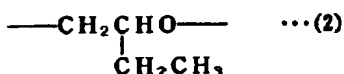
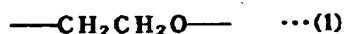
で示される構造を含むジオール化合物、(b)ポリイソシアネート化合物および(c)水酸基含有(メタ)アクリレート化合物を反応させて得られるウレタン(メタ)アクリレートポリマー、(B)ホモポリマーのガラス転移温度が0℃未満である(メタ)アクリレート化合物並びに(C)重合開始剤を含有し、かつ[11]23℃および-40℃で測定した引張弾性率を各々 $\times \text{kg/mm}^2$ 、 $y \text{ kg/mm}^2$ としたときに下記数式(1)および(11)

【数1】を満たす硬化物を与える液状硬化性樹脂組成

【特許請求の範囲】

【請求項1】 [I] (A) (a) 下記式 (1) および (2)

【化1】



で示される構造を含むジオール化合物、(b) ジイソシアネート化合物、および(c) 水酸基含有(メタ) アクリレート化合物を反応させて得られるウレタン(メタ) アクリレート、

(B) ホモポリマーのガラス転移温度が0℃未満となる(メタ) アクリレート化合物、並びに

(C) 重合開始剤を含有し、かつ

[II] 23℃および-40℃で測定した引張弾性率を各々x kg/mm²、y kg/mm²としたときに下記数式(I) および(II)

【数1】

$$x \leq 0.2 \text{ kg/mm}^2 \quad \dots(I)$$

$$x/y \geq 1/10 \quad \dots(II)$$

を満たす硬化物を与えることを特徴とする液状硬化性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、液状硬化性樹脂組成物に関する。より詳細には、本発明は、室温での引張弾性率が小さく、しかも室温以下の低温領域において、引張弾性率の温度依存性が極めて小さい硬化物を与える液状硬化性樹脂組成物に関する。さらには、本発明は、ガラスとの密着性と剥離性とのバランスに優れた硬化被膜を与え、その結果、特に光ファイバーの一次被覆材用として適切な液状硬化性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】光ファイバーに用いられているガラスファイバーは、脆く損傷し易いので、保護、補強等のために紫外線(UV)硬化樹脂による被覆が施されている。光ファイバー被覆用樹脂の中でも一次被覆材に用いるUV硬化樹脂は、ガラスファイバーと被覆材との界面に生ずる構造不整やマイクロベンディング等による伝送損失を防ぐため、低い引張弾性率を持つことが要求されている。さらに近年の光ケーブルの高密度化に伴ない、伝送損失をより少なくする目的で従来のものよりも一層低い引張弾性率を持つ一次被覆材が要求されると共に、光ファイバーを種々の温度条件下で伝送損失を少なく使用することが可能となるように低温においても引張弾性率の温度依存性が小さい一次被覆材が求められている。

際には、被覆材を一部剥離する必要がある。そのため一次被覆材には、構造不正やマイクロベンディング等が起こらないようにガラスファイバーと適度な密着性を有するとともに、ガラスファイバーからの適度な剥離性も求められ、両特性のバランスが良好であることも要求されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、

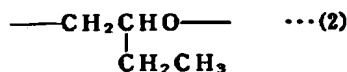
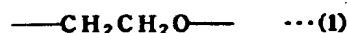
(イ) 引張弾性率が小さく、しかも低温領域においてその温度依存性が極めて小さく、しかも(ロ) 光ファイバー(ガラスファイバー)の被覆材として用いた場合に、硬化被膜がガラスとの適度な密着性を有し、かつ該被膜を剥離するときにガラス上に残存物が残らない程度に剥離性が良好である、硬化物を与える液状硬化性樹脂組成物を提供することである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、

[I] (A) (a) 下記式 (1) および (2)

【化2】



で示される構造を含むジオール化合物、(b) ジイソシアネート化合物および(c) 水酸基含有(メタ) アクリレート化合物を反応させて得られるウレタン(メタ) アクリレート、

(B) ホモポリマーのガラス転移温度が0℃未満となる(メタ) アクリレート化合物並びに

(C) 重合開始剤を含有し、かつ

[II] 23℃および-40℃で測定した引張弾性率を各々x kg/mm²、y kg/mm²としたときに下記数式(I) および(II)

【数2】

$$x \leq 0.2 \text{ kg/mm}^2 \quad \dots(I)$$

$$x/y \geq 1/10 \quad \dots(II)$$

を満たす硬化物を与えることを特徴とする液状硬化性樹脂組成物が提供されて、上記本発明の目的が達成される。

【0006】以下、本発明を詳述するが、それにより本発明の目的、構成、効果および利点が明らかとなろう。

【0007】本発明の組成物を構成するウレタン(メタ) アクリレートは、前記式(1) および(2) で示される構造を含むジオール化合物(a) (以下「ジオール化合物(a)」と称する)、ジイソシアネート化合物(b) および水酸基含有(メタ) アクリレート化合物

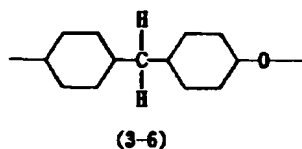
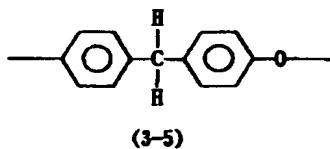
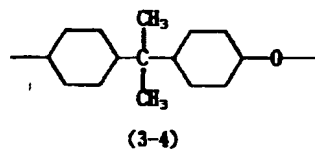
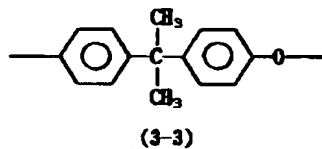
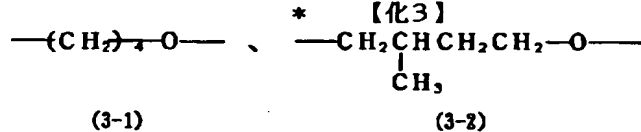
3

4

る)を反応させて得られる。

【0008】ジオール化合物(a)に含まれる前記式

(1)で示される構造は、該ジオール化合物(a)中に、好ましくは2~50重量%、より好ましくは10~40重量%存在する。式(1)で示される単位がジオール化合物(a)中に上記範囲存在することにより、本発明の組成物の硬化物が耐油性および耐水性において好ましいバランスを取る。



【0012】で示される構造を本発明の目的の達成を阻むない範囲で含むことができる。これらの構造の含有量は、ジオール化合物(a)中に通常12重量%以下である。

【0013】ジオール化合物(a)の数平均分子量は、光ファイバーへ本発明の組成物を塗工するときの塗工性および該組成物の硬化物のヤング率を適切に維持する観点から、好ましくは200~10,000であり、より好ましくは1,000~5,000である。

【0014】ジオール化合物(a)は、例えばエチレンオキシドおよび1,2-ブテンオキシドを開環共重合することにより製造することができる。開環共重合は、ランダム共重合あるいはブロック共重合いずれでもよいが、ランダム共重合の方が好ましい。

【0015】ウレタン(メタ)アクリレートを得る際、ジオール化合物(a)以外のジオール化合物を併用することができる。このようなポリオール化合物として、前記式(1)および(2)で示される構造を構成単位として有しないポリエーテルジオール、ポリエステルジオール、ポリカーボネートジオール、ポリカプロラクトンジオール、その他のジオール等が挙げられる。

【0016】上記ポリエーテルジオールとしては、例えばポリエチレングリコール、1,2-ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、1,2-ポリブチレングリコール、ポリイソブチレングリコール、

*【0009】前記式(2)で示される構造は、該ジオール化合物(a)中に、好ましくは20~98重量%、より好ましくは60~90重量%存在する。

【0010】ジオール化合物(a)は前記式(1)および(2)で示される構造以外に、例えば下記式(3-1)~(3-6)

【0011】

【化3】

※チルトetraヒドロフランーテトラヒドロフラン共重合体等が挙げられる。

【0017】前記ポリエステルジオールとしては、例えばエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、テトラメチレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、1,6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、1,4-シクロヘキサジメタノール、3-メチル-1,5-ペンタジオール、1,9-ノナンジオール、2-メチル-1,8-オクタジオール等の多価アルコールとフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、マレイン酸、フマル酸、アジピン酸、セバシン酸等の多塩基酸とを反応して得られるポリエステルポリオールが挙げられる。市販品としては、ボールP-2010、3010、4010、5010、F-1010、2010、3010、PMIPA-2000、PKA-A、MPD/IPA、P-2011、MPD/TPA、L-2010、3010、A-1010、1510、2010、PNA-2000、PNOA-1010、-2010等(クラレ(株)製)が挙げられる。

【0018】また、前記ポリカプロラクトンジオールとして、例えばε-カプロラクトンとエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、テトラメチレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、1,2-ポリブチ

5

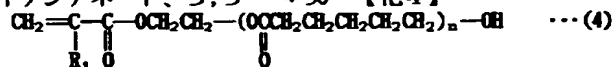
6

チルグリコール、1,4-シクロヘキサジメタノール、1,4-ブタンジオール等の2価のジオールとを反応させて得られるポリカプロラクトンジオール、市販品としては、ダイセル社製プラクセル205、205AL、212、212AL、220、220AL等が挙げられる。

【0019】その他のジオールとしては、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジジオール、ネオペンチルグリコール、1,4-シクロヘキサジメタノール、ジシクロペンタジエンのジメチロール化物、トリシクロデカンジメタノール、ヒドロキシ末端ポリブタジエン、ヒドロキシ末端水添ポリブタジエン、ポリジメチルシロキサンの末端ジオール化合物、ポリジメチルシロキサンカルビトール変性ジオール等が挙げられる。これらのジオールは1種単独で使用しても二種以上を併用してもよい。

【0020】これらのジオール化合物(a)以外のジオール化合物の分子量は、数平均分子量で、通常200~10,000であり、200~5,000であるのが好ましい。ジオール化合物(a)以外のジオール化合物の使用量は生成するウレタン(メタ)アクリレートに対して20重量%以下である。

【0021】ウレタン(メタ)アクリレートを得るために用いられるジイソシアネート化合物(b)としては、例えば2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、1,3-キシリレンジイソシアネート、1,4-キシリレンジイソシアネート、1,5-ナタレンジイソシアネート、m-フェニレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、3,3'-



【0024】(式(4)中、R₁は水素原子またはメチル基を示し、nは1~15の整数、好ましくは1~4の整数を示す)で表される(メタ)アクリレートあるいはアルキルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、グリシジル(メタ)アクリレート等のグリシジル基含有化合物と(メタ)アクリル酸との付加反応により得られる化合物が挙げられる。これらの(メタ)アクリレート化合物(c)は1種単独で使用しても2種以上を併用してもよい。前記(メタ)アクリレート化合物(c)のうち、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート等が好ましい。

【0025】本発明の組成物で用いられるウレタン(メタ)アクリレートの合成は、上記のジオール化合物(a)、ポリイソシアネート化合物(b)、(メタ)アクリレート化合物(c)および必要に応じてジオール化

*ジメチル-4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、3,3'-ジメチルフェニレンジイソシアネート、4,4'-ビフェニレンジイソシアネート、1,6-ヘキサジイソシアネート、イソフロロジイソシアネート、メチレンビス(4-シクロヘキシルイソシアネート)、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、1,4-ヘキサメチレンジイソシアネート、ビス(2-イソシアネートエチル)フマレート、6-イソプロピル-1,3-フェニルジイソシアネート、4-ジフェニルアロバンジイソシアネート、リジンジイソシアネート等が挙げられる。これらのジイソシアネートは1種単独で使用しても二種以上を併用してもよい。

【0022】(メタ)アクリレート化合物(c)としては、例えば2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェニルオキシプロピル(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオールモノ(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシアルキル(メタ)アクリロイルフォスフェート、4-ヒドロキシシクロヘキシル(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジジオールモノ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールモノ(メタ)アクリレート、トリメチロールアロバンジ(メタ)アクリレート、トリメチロールエタンジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、下記一般式(4)

【0023】

【化4】

※り達成できる。具体的には、ポリイソシアネート化合物(b)のイソシアネート基とジオール化合物(a)および他のジオール化合物の水酸基および(メタ)アクリレート化合物(c)の水酸基とを反応させることにより行われる。この反応は、例えば以下の方法により行うことができる。

- a. ジオール化合物(a)および他のジオール化合物、ポリイソシアネート化合物(b)並びに(メタ)アクリレート化合物(c)を一括に仕込んで反応させる方法
- b. ジオール化合物(a)および他のジオール化合物並びにポリイソシアネート化合物(b)を反応させ、続いて(メタ)アクリレート化合物(c)を反応させる方法
- c. ポリイソシアネート化合物(b)と(メタ)アクリレート化合物(c)を反応させ、続いてジオール化合物(a)および他のジオール化合物を反応させる方法
- d. ポリイソシアネート化合物(b)と(メタ)アクリ

7

8

ール化合物(a)および他のジオール化合物の20~80重量%を反応させ、その後残りのジオール化合物(a)を反応させ、最後に残りの(メタ)アクリレート化合物(c)を反応させる方法

【0026】なお、ジオール化合物(a)、ポリイソシアネート化合物(b)および水酸基含有(メタ)アクリレート化合物(c)のそれぞれの使用割合は、ジオール化合物(a)および他のジオール化合物に含まれる水酸基1当量に対してポリイソシアネート化合物(b)に含まれるイソシアネート基が1.1~3当量、(メタ)アクリレート化合物(c)の水酸基が0.1~1.5当量となるようにするのが好ましい。

【0027】また、より高いガラスへの密着力を所望する場合には、上記で示した反応の際に(メタ)アクリレート化合物(c)の一部をイソシアネートと反応し得る官能基を持ったシランカップリング剤で置き換えて使用することができる。このような目的で使用されるシランカップリング剤としては、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリエトキシシランが挙げられる。これらのシランカップリング剤は、(メタ)アクリレート化合物(c)の水酸基1当量に対して、好ましくはイソシアネートと反応し得る官能基が0.05~0.3当量となるような量で用いられ、より好ましくは0.05~0.15当量となるような量で使用される。

【0028】上記反応においては、ナフテン酸銅、ナフテン酸コバルト、ナフテン酸亜鉛、ラウリル酸ジ-n-ブチルスズ、トリエチルアミン、トリエチレンジアミン2-メチルトリエチレンジアミン等のウレタン化触媒を反応物の総量100重量部に対して0.01~1重量部用いることができる。なお、反応は、10~90℃、特に30~80℃で行なうのが好ましい。

【0029】このようにして得られるウレタン(メタ)アクリレートの好ましい数平均分子量は、得られる硬化物の引張弾性率を低く維持し、かつ本発明の組成物の粘度を適切な水準とする観点から1,000~20,000であり、特に2,000~15,000であることが好ましい。

【0030】このようにして得られるウレタン(メタ)アクリレートの本発明の組成物における配合割合は、硬化物の破断伸びと本発明の組成物の粘度を適切な範囲とする目的から15~70重量%が好ましいが、光ファイバーに被覆する際の塗工性、硬化させた後の被覆材料の柔軟性、長期信頼性をより良好に維持する等のために20~60重量%とするのが特に好ましい。

【0031】本発明の組成物を構成する別の成分である、ホモポリマーのガラス転移点温度が0℃未満となる(メタ)アクリレート化合物(以下「(メタ)アクリレ

チルアクリレート、トリデシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、ラウリルアクリレート、トリオクチルアクリレート、2-メトキシエチルアクリレート、3-メトキシブチルアクリレート、フェノキシエチルアクリレート、フェノールポリエチレングリコールアクリレート、ノニルフェノールポリエチレングリコールアクリレート、ノニルフェノールポリプロピレングリコールアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、2-アクリロイルオキシエチルコハク酸等が挙げられる。

【0032】また、好ましい(メタ)アクリレート化合物(d)として、環状エーテル化合物を例えばイオン重合により開環重合させ、その活性末端をメタノール等のアルコール類で封止させて得られる高分子量のモノアルコール化合物をアルコール成分とする(メタ)アクリルエステルを挙げることができる。

【0033】上記環状エーテル化合物としては、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブテンオキサイド、テトラヒドロフラン、3-メチルテトラヒドロフラン等の炭素数2~5のものを好ましく挙げることができる。これらは1種単独で、あるいは2種以上併用して用いることもできる。活性末端の封止のためのアルコールとしては、メタノール、エタノール、プロピルアルコール、ブタノール等の炭素数1~12のアルコールが挙げられる。

【0034】このようにして得られる高分子量のモノアルコール化合物のポリスチレン換算重量平均分子量は、200~10,000、好ましくは500~5,000である。分子量が上記範囲であることにより、本発明の組成物の硬化物の弾性率が小さく維持されると共に組成物の取扱い性および光ファイバーへの塗布性が良好となる。

【0035】(メタ)アクリレート化合物(d)のうち市販品としてはAIB、LA、2-MTA、ビスコート#150、#158、#192(以上、大阪有機化学(株)製)、NP-4、NP-8EA、L-A、PO-A、P-200A、HOA-MS(以上、共栄社化学(株)製)、M101、M113、M114、M117(以上、東亜合成化学工業(株)製)、KAYARAD TC110S(日本化薬(株)製)、M-3000-20A、M-3000-21A(第一工業製薬(株)製)等が挙げられる。

【0036】以上詳述した(メタ)アクリレート化合物(d)は、2種類以上組み合わせてもちいることができる。好ましい組み合わせとしては、ラウリルアクリレートとノニルフェノールポリエチレングリコールアクリレート、ポリエチレングリコール鎖の数平均分子量が40~300のノニルフェノールポリエチレングリコールア

が300~1,000のノニルフェノールポリエチレングリコールアクリレート、数平均分子量が500~5,000のエチレンオキシドとブテンオキシドの共重合モノアルコールをアルコール成分とするアクリルエステルとラウリルアクリレートおよび数平均分子量が500~5,000のエチレンオキシドとブテンオキシドの共重合モノアルコールをアルコール成分とするアクリルエステルとノニルフェノールポリエチレングリコールアクリレート等の各々の組合せである。これらの組み合わせは、硬化物の室温でのヤング率を低く保つことができるだけでなく、低温でのヤング率の上昇も抑えることができる。

【0037】(メタ)アクリレート化合物(d)は樹脂組成物中に10~70重量%存在することが好ましく、20~60重量%存在することがより好ましい。(メタ)アクリレート系化合物(d)が上記量存在することにより、硬化物の室温での引張弾性率および低温での引張弾性率が良好に低く維持されると共に残留未硬化物が少なく、長期信頼性という点で好ましい結果をもたらす。加えて適度な密着性ととも適度な剥離性が得られ、とりわけガラスからの剥離時にガラス上に残存物が残ることが実質的に抑制される。

【0038】また本発明の組成物は、必要に応じて(メタ)アクリレート化合物(d)に含まれない重合性希釈剤も添加することができる。この重合性希釈剤としては、分子中に(メタ)アクリロイル基もしくはビニル基を少なくとも1個有する常温で液体または固体の化合物を挙げることができる。(メタ)アクリロイル基もしくはビニル基を有する化合物は(メタ)アクリロイル基を1個有する単官能性化合物と該基を複数有する多官能性化合物があり、いずれの化合物も用いることができる。とりわけ(メタ)アクリロイル基もしくはビニル基を1個を有する単官能性化合物を用いることが好ましい。

【0039】(メタ)アクリロイル基を1個有する単官能性化合物としては、例えば α -ブチル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル(メタ)アクリレート、ブトキシエチル(メタ)アクリレート、エトキシジエチレングリコール(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタジエニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニル(メタ)アクリレート、トリシクロデカニル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、ボルニル(メタ)アクリレート、ジアセトン(メタ)アクリルアミド、イソブトキシメチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、 α -オクチル(メタ)アクリルアミド、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、7-アミノ

挙げる事ができる。市販品としては、アローニクスM111、M5600、M5700(以上、東亜合成化学工業(株)製)、KAYARAD R629、R644(以上、日本化薬(株)製)、ビスコート#155、#3700、IBXA(以上、大阪有機化学(株)製)等が挙げられる。

【0040】また、(メタ)アクリロイル基を2個以上有する多官能性化合物としては、例えばトリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコール(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリオキシエチル(メタ)アクリレート、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートトリ(メタ)アクリレート、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートジ(メタ)アクリレート、トリシクロデカンジメタノールジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAのジグリシジルエーテルに(メタ)アクリレートを付加させたエポキシ(メタ)アクリレート等が挙げられる。市販品としては、ユビマーUV、SA1002、SA2007(以上、三菱油化(株)製)、ビスコート#700(大阪有機化学(株)製)、KAYARAD R-604、DP-CA-20、30、60、120、HX-620、D-310、330(以上、日本化薬(株)製)、アロニックスM-210、215、315、325(以上、東亜合成化学工業(株)製)等が挙げられる。

【0041】これらの(メタ)アクリロイル基を有する化合物の分子量は、通常200~3,000程度の範囲である。

【0042】ビニル基を有する化合物としては、N-ビニルピロリドン、N-ビニルカプロラクタム、ヒドロキシブチルビニルエーテル、ラウリルビニルエーテル、セチルビニルエーテル、2-エチルヘキシルビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル等が挙げられる。その中でもN-ビニルピロリドンおよびN-ビニルカプロラクタムは、本発明の組成物の硬化物の密着性および該組成物の硬化性の向上に好ましい化合物である。

【0043】これらの重合性希釈剤は、本発明の組成物中に0~40重量%、特に1~20重量%存在するのが好ましい。過剰の存在は硬化物の低温における引張弾性率が上昇し、光ファイバーに被覆した場合に伝送損失が増加する。

【0044】本発明の組成物は、熱および/または放射線によって硬化される。ここで放射線とは、赤外線、可視光線、紫外線、X線、電子線、 α 線、 β 線、 γ 線等を

【0045】本発明の組成物を熱硬化させる場合、通常のラジカル重合開始剤を用いることができる。ラジカル重合開始剤としては、例えば過酸化物およびアゾ化合物を挙げることができ、具体例としては、ベンゾイルパーオキサイド、*tert*-ブチルパーオキシベンゾエート、アゾビスイソブチロニトリル等を挙げることができる。

【0046】また、本発明の組成物を、可視光、紫外線等で硬化させる場合、重合開始剤には光重合開始剤および必要に応じてさらに光増感剤が用いられる。このような光重合開始剤としては、例えば1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、キサントン、フルオレノン、ベンズアルデヒド、フルオレン、アントラキノン、トリフェニルアミン、カルバゾール、3-メチルアセトフェノン、4-クロロベンゾフェノン、4,4'-ジメトキシベンゾフェノン、4,4'-ジアミノベンゾフェノン、ミヒラケトン、ベンゾインプロピルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンジルジメチルケタール、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、チオキサントン、ジエチルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノプロパン-1-オン、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキサイド等が挙げられる。また、市販品としてはIRUGACURE184、651、500、907、CGI369、CGI-1700（以上、チバガイギー（株）製）、LucirineLR8728（BASF（株）製）、Darocure1116、1173（以上、メルク（株）製）、ユベクリルP36（UCB（株）製）等を挙げることができる。これらの光重合開始剤は、本発明の組成物中に0.1~10重量%配合させることが好ましい。

【0047】さらに、光増感剤としては、トリエチルアミン、ジエチルアミン、N-メチルジエタノールアミン、エタノールアミン、4-ジメチルアミノ安息香酸、4-ジメチルアミノ安息香酸エチル、4-ジメチルアミノ安息香酸イソamil等があり、市販品としてはユベクリルP102、103、104、105（以上、UCB（株）製）等が挙げられる。これらの光増感剤は本発明の組成物中に5重量%以下配合させることが好ましい。

【0048】さらにまた必要に応じて添加する添加剤としては、例えば酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、シランカップリング剤、老化防止剤、熱重合禁止剤、レベリング剤、界面活性剤、保存安定剤、可ぞ剤、滑剤、溶媒、フィラー、着色剤、濡れ性改良剤、塗面改良剤等がある。酸化防止剤の市販品としては、Irganox 1010、1035、1076、1222（以上、チバ

販品としては、Tinuvin P、234、320、326、327、328、213（以上、チバガイギー（株）製）、Sumisorb110、130、140、220、250、300、320、340、350、400（以上、住友化学工業（株）製）等が挙げられる。光安定剤の市販品としては、Tinuvin 292、144、622LD（以上、チバガイギー（株）製）、サノールLS-770、765、292、2626、1114、744（以上、三共化成工業（株）製）等が挙げられる。シランカップリング剤としては、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリエトキシシラン、 γ -メタアクリロキシプロピルトリエトキシシランが挙げられ、市販品としては、SH6062、SZ6030（以上、東レ・ダウコーニング・シリコン（株）製）、KBE903、KBM803（以上、信越シリコン（株）製）等が挙げられる。老化防止剤の市販品としては、Antigene W、S、P、3C、6C、RD-G、FR、AW、GA-80（以上、住友化学工業（株）製）等が挙げられる。

【0049】また本発明の組成物には、その他の添加剤としてエポキシ樹脂、ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリウレタン、ポリブタジエン、クロロプレン、ポリエーテル、ポリエステル、ペンタジエン誘導体、スチレン/ブタジエン/スチレンブロック共重合体、スチレン/エチレン/ブテン/スチレンブロック共重合体、スチレン/イソプレン/スチレンブロック共重合体、石油樹脂、キシレン樹脂、ケトン樹脂、フッ素系オリゴマー、シリコン系オリゴマー、ポリスルフィド系オリゴマー等のポリマーまたはオリゴマーも配合できる。

【0050】本発明の組成物は、前記各成分を常法により混合して製造することができる。このようにして調製される本発明の組成物の粘度は、通常100~20,000cps/25℃、好ましくは1,500~15,000cps/25℃である。

【0051】そして、本発明の組成物は、それを熱または放射線で硬化させることにより、23℃および-40℃で測定したときの引張弾性率を各々 $x \text{ kg/mm}^2$ 、 $y \text{ kg/mm}^2$ としたときに前記式(1)および(1)

【0052】本発明の組成物を光ファイバーの一次被覆材として使用する際に、23℃で測定したときの硬化物の引張弾性率 $x \text{ kg/mm}^2$ が 0.2 kg/mm^2 以下であることにより、光ファイバーの伝送損失の増大の原因の一つが実質的に取り除かれることになる。そして23℃での引張弾性率 $x \text{ kg/mm}^2$ と-40℃での引張弾性率 $y \text{ kg/mm}^2$ の比 x/y が1/10以上と低温領域において引張弾性率の温度依存性が小さいことにより低温領域においても光ファイバーの伝送損失の増大の原

13

14

【0053】特に好ましい23℃での引張弾性率 $x \text{ kg/mm}^2$ は、0.02~0.18 kg/mm^2 であり、該 $x \text{ kg/mm}^2$ と-40℃での引張弾性率 $y \text{ kg/mm}^2$ との比(x/y)は好ましくは1/5以上である。

【0054】本発明の組成物の硬化物に関して、引張弾性率を前記式(I)および(II)を満たすようにするには、ウレタン(メタ)アクリレートを調製するためには、用いられるジオール化合物(a)、ポリイソシアネート化合物(b)、(メタ)アクリレート化合物(c)およびその他の前述した任意成分の種類と量、(メタ)アクリレート化合物(d)の種類と量、本発明の組成物を調製するのに用いられるその他の任意成分の種類と量、重合開始剤の種類と量並びに硬化温度、放射線の種類等の硬化条件と硬化物の引張弾性率との関係を予め実験的に知ることができるので、この知見に基づき前記式(I)および(II)を満たす硬化物を得ることができる。

【0055】

【実施例】以下に本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。なお、以下において部と記述してあるのは重量部を意味する。

【0056】ウレタンアクリレートポリマー合成例1
 攪拌機を備えた反応容器に、トリレンジイソシアネート5.95部、数平均分子量4,000の、エチレンオキサイドとブテンオキサイドとの共重合体ジオール(前記式(1)で示される構造の含量=30重量%、前記式(2)で示される構造の含有=70重量%)91.30部、および添加剤として重合禁止剤である2,6-ジ-*tert*-ブチル-*p*-クレゾール0.02部を仕込んだ。そしてこれらを攪拌しながら液温度が10℃以下になるまで氷冷した。液温度が10℃以下になったらジブチル錫ジラウレート0.08部を添加し、液温度を20~30℃に制御しながら2時間攪拌した。そして、そこにヒドロキシエチルアクリレート2.65部を加え、液温度50~60℃にて4時間攪拌を継続し、残留イソシアネートが0.1重量%以下になった時を反応終了とした。この方法により得られたウレタンアクリレートをUA-1とする。

【0057】ウレタンアクリレート合成例2

攪拌機を備えた反応容器に、トリレンジイソシアネート5.95部、数平均分子量4,000の、ポリエチレンオキサイドとブテンオキサイドの共重合ジオール(前記式(1)で示される構造の含量=20重量%、前記式

(2)で示される構造の含量=80重量%)91.30部、および添加剤として重合禁止剤である2,6-ジ-*tert*-ブチル-*p*-クレゾール0.02部を仕込んだ。そして、これらを攪拌しながら液温度が10℃以下になるまで氷冷した。液温度が10℃以下になったらジブチル錫ジラウレート0.08部を添加し、液温度を20~30℃に制御しながら2時間攪拌した。そして、そこにヒドロキシエチルアクリレート2.65部を加え、液温度50~60℃にて4時間攪拌を継続し、残留イソシアネートが0.1重量%以下になった時を反応終了とした。この方法により得られたウレタンアクリレートをUA-2とする。

【0058】ウレタンアクリレート合成例3

攪拌機を備えた反応容器に、トリレンジイソシアネート5.95部、数平均分子量4,000の、エチレンオキサイドとブテンオキサイドの共重合体ジオール(前記式(1)で示される構造の含量=30重量%、前記式(2)で示される構造の含量=70重量%)91.30部、および添加剤として重合禁止剤である2,6-ジ-*tert*-ブチル-*p*-クレゾール0.02部を仕込んだ。そしてこれらを攪拌しながら液温度が10℃以下になるまで氷冷した。液温度が10℃以下になったらジブチル錫ジラウレート0.08部を添加し、液温度を20~30℃に制御しながら2時間攪拌した。そして、そこに α -メルカプトプロピルトリメトキシシランを0.5部、ヒドロキシエチルアクリレート2.65部を加え、液温度50~60℃にて4時間攪拌を継続し、残留イソシアネートが0.1重量%以下になった時を反応終了とした。この方法により得られたウレタンアクリレートをUA-3とする。

【0059】実施例1~6、比較例1、2

表1に示す組成の各成分を攪拌機を備えた反応容器に仕込み、液温度を50~60℃に制御しながら3時間攪拌した。そしてその均一に攪拌された組成物を下記の試験に用いた。

【0060】なお、表1において、ノニルフェノールポリエチレン($n=4$)グリコールアクリレート、ノニルフェノールポリエチレン($n=7$)グリコールアクリレート、M-3000-21A、Lucirin、CGI-1700は各々以下のとおりである。

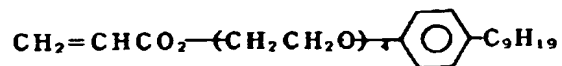
【0061】

【化5】

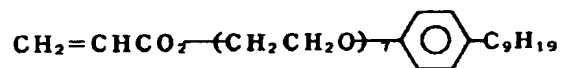
15

16

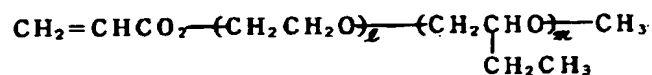
ノニルフェノールポリエチレングリコール (n=4) アクリレート:



ノニルフェノールポリエチレングリコール (n=7) アクリレート:

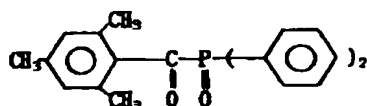


M-3000-21A:

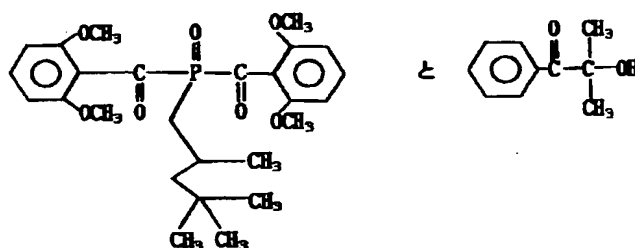


$$l/m=0.6\sim 0.8、\quad l+m=45\sim 55$$

Lucirin:



CGI-1700:



の25/75 (重量比) 混合物

【0062】

* * 【表1】

表1

成分 (部)	実施例						比較例	
	1	2	3	4	5	6	1	2
(A)ケタフ(ジ)アクリレート								
UA-1	50.0	-	-	-	50.0	50.0	50.0	-
UA-2	-	50.0	-	-	-	-	-	-
UA-3	-	-	50.0	50.0	-	-	-	50.0
(B)ジアクリレート化合物(d)								
1,6-ヘキサンジオール	21.5	-	21.3	-	-	21.3	11.3	-
ジエチレングリコール(α=4)アクリレート	-	21.3	20.0	21.3	-	-	-	11.3
1,6-ヘキサンジオール	-	-	-	-	-	-	-	-
ジエチレングリコール(α=7)アクリレート	20.0	20.0	-	20.0	-	-	-	-
テトラアクリレート	-	-	-	-	-	-	-	-
M-3000-21A	-	-	-	-	48.5	27.2	-	-
重合性希釈剤								
ビニルモノマー	7.0	7.0	7.0	7.0	-	-	7.0	7.0
イソブチルアクリレート	-	-	-	-	-	-	30.0	30.0
(C)重合開始剤								
Lucirin	1.5	1.5	1.5	-	1.5	1.5	1.5	1.5
CGI-1700	-	-	-	1.5	-	-	-	-

【0063】上記で得られた組成物を用いて下記のとおり、引張弾性率、密着性および剥離性を試験した。

【0064】(1) 引張弾性率の試験

(i) 引張弾性率試験片の作成：150ミクロン厚のアプリケーターバーを用いてガラス板上に組成物を塗布し、それに空気下、1.0 J/cm²の紫外線を照射し硬化膜を得た。次いで、ガラス板上より硬化膜を剥離し、23℃、相対湿度50%で24時間状態調整し、試験片とした。

(ii) 23℃での引張弾性率(x kg/mm²)の測定：JIS K7113に従って、23℃における引張弾性率を測定した。ただし、引張速度は1mm/minであり、2.5%歪みでの引張応力より引張弾性率を算出した。

(iii) -40℃での引張弾性率(y kg/mm²)の測定：JIS K7113に従って、-40℃における引張弾性率を測定した。ただし、引張速度は1mm/minであり、2.5%歪みでの引張応力より引張弾性率を算出した。以上の測定結果に23℃での引張弾性率と-40℃での引張弾性率との比(x/y)を併せて表2に示した。

【0065】(2) 密着性の試験

* (i) 密着性試験片の作成：150ミクロン厚のアプリケーターバーを用いて石英板上に液状組成物を塗布し、それに窒素雰囲気下、0.1 J/cm²の紫外線を照射し硬化膜を作成し、これを1cm幅に切り試験片とした。

(ii) 密着力の測定

石英板上の硬化膜を石英板の直角上方向から50mm/minの速度で硬化膜を剥し、硬化膜1cm幅に対する密着力(g/cm)を測定した。

【0066】(3) 剥離性の試験

(i) 剥離性試験片の作成：150ミクロン厚のアプリケーターバーを用いて石英板上に液状組成物を塗布し、それに空気下、0.1 J/cm²の紫外線を照射し硬化膜を得た。

(ii) 剥離性の測定：石英板上より硬化膜を180°反対方向に50mm/minの速度で硬化膜を剥し、石英板上に残存物が残っているかどうかを目視、および指触することにより判断した。残存物がガラス板上でいずれの方法でも確認されなかった場合を○、残存物がいずれの方法でも確認された場合を×とし、表2中に併せて列記した。

【0067】

【表2】

*

表2

	実施例						比較例	
	1	2	3	4	5	6	1	2
23℃の引張弾性率 x [kg/mm ²]	0.07	0.06	0.07	0.06	0.08	0.06	0.07	0.06
-40℃の引張弾性率 y [kg/mm ²]	0.15	0.10	0.25	0.13	0.13	0.13	5.8	6.2
x/y	1/2	1/2	1/4	1/2	1/2	1/2	1/83	1/103
密着性(g/cm)	16	18	24	24	15	15	74	82
剥離性	○	○	○	○	○	○	×	×

【0068】

【発明の効果】本発明の液状硬化性樹脂組成物は、

(イ) 引張弾性率が小さく、しかも低温領域においてその温度依存性が極めて小さく、しかも(ロ) 光ファイバー(ガラスファイバー)の被覆材として用いた場合に、硬化被膜がガラスとの適度な密着性を有し、かつ該被膜を剥離するときにガラス上に残存物が残らない程度に剥離性が良好である、硬化物を与える。従って、本発明の組成物は、広い温度範囲で温度依存性が少なく低い弾性率を保つことの要求される光ファイバーの一次被覆材等に適した材料である。

【0069】以上詳述した本発明の液状硬化性樹脂組成物に関して好ましい態様を下記する。

1. (メタ) アクリレート化合物(d)が、炭素数2～5の環状エーテルをイオン開環重合し活性末端を炭素数1～12のアルコールで封止させて得られる数平均分子量200～10,000のモノアルコールをアルコール成分とする(メタ) アクリルエステルである液状硬化性*

*樹脂組成物。

2. (メタ) アクリレート化合物(d)が、ラウリルアクリレートとノニルフェノールポリエチレングリコールアクリレートとの組合せ、ポリエチレングリコール鎖の数平均分子量が40～300のノニルフェノールポリエチレングリコールアクリレートとポリエチレングリコール鎖の数平均分子量が300～1,000のノニルフェノールポリエチレングリコールアクリレートとの組合せ、数平均分子量が500～5,000の、エチレンオキサイドとブテンオキサイドの共重合モノアルコールをアルコール成分とするアクリルエステルとラウリルアクリレートとの組合せおよび数平均分子量が500～5,000のエチレンオキサイドとブテンオキサイドの共重合モノアルコールをアルコール成分とするアクリルエステルとノニルフェノールポリエチレングリコールアクリレートとの組合せのいずれかである液状硬化性樹脂組成物。

フロントページの続き

(72)発明者 諏訪 充史

東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内

(72)発明者 小宮 全

東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内

(72)発明者 宇加地 孝志

東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-113621
 (43)Date of publication of application : 07.05.1996

(51)Int.Cl. C08F290/06
 C08G 18/67

(21)Application number : 06-249277 (71)Applicant : JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO LTD
 DSM NV
 (22)Date of filing : 14.10.1994 (72)Inventor : TAKASE HIDEAKI
 SUWA MITSUFUMI
 KOMIYA TAMOTSU
 UKAJI TAKASHI

(54) CURABLE LIQUID RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a curable liq. resin compsn. which gives a cured article exhibiting a low tensile modulus, small temp. dependence in a low-temp. zone, improved adhesion to glass, and improved releasability by incorporating a specific urethane (meth)acrylate, a (meth)acrylate compd., and a polymn. initiator into the same.

CONSTITUTION: With a diol compd. contg. 2-50 wt.% structural units of formula I and 20-98 wt.% structural units of formula II and having a number average mol.wt. of 200-1000, a diisocyanate compd. in such an amt. that the amt. of NCO group is 1.1-3 equivalents per equivalent of OH group of the diol compd., and a hydroxylated (meth)acrylate compd. in such an amt. that the amt. of OH group is 1.5 equivalents per equivalent of OH group of the diol compd. are reacted to give a urethane (meth)acrylate (A) having a number average mol.wt. of 1,000-20,000. 15-70 wt.% ingredient A is compounded with 10-70 wt.% (meth)acrylate compd. (B) which gives a homopolymer having a glass transition temp. lower than 0°C, giving a liq. curable resin compsn. The compsn. is compounded with 0.1-10 wt.% polymn. initiator and is cured by heat or a radiation to give a cured article which satisfies the formula III and IV [wherein x and y are tensile moduli (kg/mm²) at 23°C and -40°C, respectively].



I



II

$$x \leq 0.2 \text{ kg/mm}^2$$

III

$$x/y \geq 1/10$$

IV

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 26.09.2000
 [Date of sending the examiner's decision of rejection]
 [Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
 [Date of final disposal for application]
 [Patent number]
 [Date of registration]
 [Number of appeal against examiner's decision of rejection]
 [Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
 [Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office

* NOTICES *

The Japanese Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] this invention relates to a liquefied hardenability resin constituent. More, in a detail, the modulus of elasticity in tension of this invention in a room temperature is small, and, moreover, the temperature dependence of a modulus of elasticity in tension is related with the liquefied hardenability resin constituent which gives a parvus hardened material extremely in the low-temperature field below a room temperature. Furthermore, this invention gives the hardening coat excellent in the balance of the adhesion with glass, and a detachability, and relates to a suitable liquefied hardenability resin constituent as the result, especially an object for the primary lagging materials of an optical fiber.

[0002]

[Description of the Prior Art] Since it is easy to damage the glass fiber used for the optical fiber easily, covering by ultraviolet-rays (UV) hardening resin is given for protection, reinforcement, etc. In order that UV hardening resin used for a primary lagging material also in the resin for optical-fiber covering may prevent the transmission loss by the structure irregular ** micro bending produced in the interface of a glass fiber and a lagging material, it is required that it has a low modulus of elasticity in tension. While the primary lagging material with a modulus of elasticity in tension much more lower than the conventional thing in the purpose which furthermore lessens transmission loss more in connection with high-density-izing of an optical cable in recent years is demanded, also in low temperature, the temperature dependence of a modulus of elasticity in tension is asked for the parvus primary lagging material so that it may be enabled to use transmission loss for an optical fiber few under various temperature conditions.

[0003] Moreover, in case an optical fiber is connected at the terminal, it is necessary to exfoliate a part of lagging material. Therefore, while it has a glass fiber and moderate adhesion so that neither structure injustice nor micro bending may happen, a primary lagging material is asked also for the moderate detachability from a glass fiber, and it is required for it that the balance of both properties is also good.

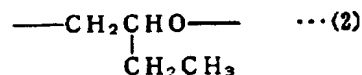
[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The purpose of this invention has small (**) modulus of elasticity in tension, moreover, the temperature dependence is very small in a low-temperature field, and when it moreover uses as a lagging material of (**) optical fiber (glass fiber), and a hardening coat has the moderate adhesion with glass and exfoliates this coat, it is offering the liquefied hardenability resin constituent with which a detachability's gives a good hardened material to the grade by which a survival's does not remain on glass.

[0005]

[Means for Solving the Problem] [I] (A) (a) following formula (1) According to this invention, reach (2).

[Formula 2]



The urethane (meta) acrylate which the diol compound, (b) diisocyanate compound, and (c) hydroxyl-group inclusion (meta) acrylate compound which come out and include the structure shown are made to react, and is obtained, (B) -- the time of setting to each xkg/mm² and ykg/mm² the modulus of elasticity in tension which contained the acrylate compound and (C) polymerization initiator from which the glass transition temperature of a homopolymer becomes less than 0 degree C (meta), and was measured at [II]23 degree C and -40 degrees C -- the following formula (I) -- and (II) --

[Equation 2]

$$x \leq 0.2 \text{ kg/mm}^2 \quad \dots (I)$$

$$x/y \geq 1/10 \quad \dots (II)$$

The liquefied hardenability resin constituent characterized by giving a ***** hardened material is offered, and the purpose of

the above-mentioned this invention is attained.

[0006] Hereafter, although this invention is explained in full detail, thereby, the purpose, the configuration, the effect, and advantage of this invention will become clear.

[0007] The urethane (meta) acrylate which constitutes the constituent of this invention makes the diisocyanate compound (b) (is called "the diol compound (a)" below) and hydroxyl-group inclusion (meta) acrylate compound ("(meta) an acrylate compound (c)" is called below) containing the structure shown by the aforementioned formula (1) and (2) react, and is obtained. [diol compound (a)]

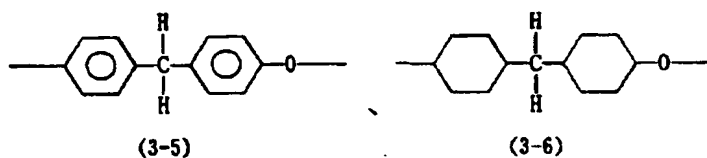
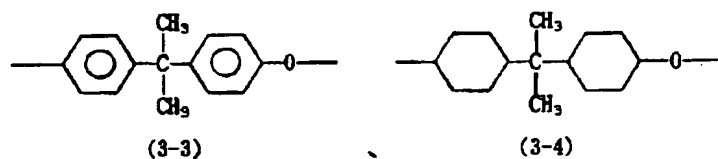
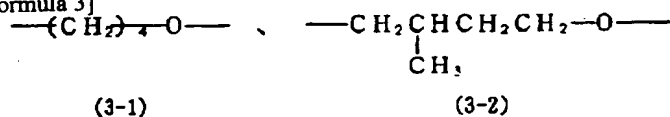
[0008] 10 - 40 % of the weight of the structures shown by the aforementioned formula (1) contained in a diol compound (a) exists more preferably two to 50% of the weight in this diol compound (a). When the unit shown by the formula (1) recognizes the above-mentioned domain presence into a diol compound (a), the hardened material of the constituent of this invention maintains a desirable balance in oil resistance and durability.

[0009] 60 - 90 % of the weight of the structures shown by the aforementioned formula (2) exists more preferably 20 to 98% of the weight in this diol compound (a).

[0010] In addition to the structure shown by the aforementioned formula (1) and (2), a diol compound (a) is following formula (3-1) - (3-6).

[0011]

[Formula 3]



[0012] It can come out and achievement of the purpose of this invention can be included for the structure shown by *****. The content of such structures is usually 12 or less % of the weight in a diol compound (a).

[0013] From the viewpoint which maintains pertinently the Young's modulus of the coating nature when carrying out the coating of the constituent of this invention to an optical fiber, and the hardened material of this constituent, the number average molecular weight of a diol compound (a) is 200-10,000 preferably, and is 1,000-5,000 more preferably.

[0014] A diol compound (a) can be manufactured by carrying out ring-breakage copolymerization of the ethyleneoxide and 1, and 2-butene oxide. ring-breakage copolymerization -- random copolymerization or a block copolymerization -- the random, copolymerization is more desirable although any are sufficient

[0015] In case urethane (meta) acrylate is obtained, diol compounds other than a diol compound (a) can be used together. The polyether diol which does not have the structure shown by the aforementioned formula (1) and (2) as a configuration unit as such a polyol compound, a polyester diol, a polycarbonate diol, a poly-caprolactone diol, other diols, etc. are mentioned.

[0016] As the above-mentioned polyether diol, a polyethylene glycol, 1, 2-polypropylene glycol, a polytetramethylene glycol, 1, 2-polybutylene glycol, a polyisobutylene glycol, an ethyleneoxide-tetrahydrofuran copolymer, a methyl tetrahydrofuran-tetrahydrofuran copolymer, etc. are mentioned, for example.

[0017] As the aforementioned polyester diol, for example Ethylene glycol, a polyethylene glycol, A propylene glycol, a polypropylene glycol, a tetramethylene glycol, A polytetramethylene glycol, 1, 6-hexandiol, neopentyl glycol, 1, 4-cyclohexane dimethanol, 3-methyl-1,5-pentandiol, The polyester polyol reacted and obtained in polyhydric alcohol, such as 1, 9-nonane diol, the 2-methyl -1, and 8-octandiol, and polybasic acid, such as a phthalic acid, an isophthalic acid, a terephthalic acid, a maleic acid, boletic acid, an adipic acid, and a sebacic acid, is mentioned. As commercial elegance, they are the pole P-2010, 3010, 4010 and 5010, and F-1.

[0018] As the aforementioned poly caprolactone diol, moreover, for example, epsilon-caprolactone and ethylene glycol, A polyethylene glycol, a propylene glycol, a polypropylene glycol. A tetramethylene glycol, a polytetramethylene glycol, 1, 2-polybutylene glycol, 1, 6-hexandiol, neopentyl glycol, 1, 4-cyclohexane dimethanol, As the poly-caprolactone diol which

divalent diols, such as 1 and 4-butanediol, are made to react, and is obtained, and commercial elegance, the plaque cell 205 by the die cell company, 205AL, 212, 212AL, 220, 220AL, etc. are mentioned.

[0019] As other diols, ethylene glycol, a propylene glycol, 1, 4-butanediol, 1,5-pentanediol, 1, 6-hexandiol, neopentyl glycol, 1, 4-cyclohexane dimethanol, the dimethylol ghost of a dicyclopentadiene, tricyclodecane dimethanol, a hydroxy terminal polybutadiene, a hydroxy terminal hydrogenation polybutadiene, the terminal diol compound of a poly-dimethyl siloxane, a poly-dimethyl siloxane carbital denaturation diol, etc. are mentioned, for example. Even if it uses these diols by the one sort independent, they may use two or more sorts together.

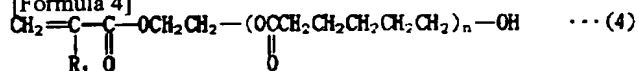
[0020] It is number average molecular weight, and the molecular weight of diol compounds other than these diol compounds (a) is usually 200-10,000, and it is desirable that it is 200-5,000. The amount of diol compounds used other than a diol compound (a) is 20 or less % of the weight to the urethane (meta) acrylate to generate.

[0021] As a diisocyanate compound (b) used in order to obtain urethane (meta) acrylate For example, 2, 4-tolylene diisocyanate, 2, 6-tolylene diisocyanate, 1, 3-xylylene diisocyanate, 1, 4-xylylene diisocyanate, 1, 5-***** range isocyanate, m-phenylene diisocyanate, The p-phenylene diisocyanate, 3, and 3'-dimethyl -4, 4' diphenylmethane diisocyanate, - diphenylmethane diisocyanate, and 4 and 4' 3, 3'-dimethyl phenylene diisocyanate, 4 and 4'-biphenylene di-isocyanate, 1, 6-hexane diisocyanate, Isophorone diisocyanate, a methylene screw (4-cyclohexyl isocyanate), 2, 2, 4-trimethyl hexamethylene di-isocyanate, 1, 4-hexamethylene di-isocyanate, Screw (2-isocyanate ethyl) fumarate, the 6-isopropyl -1, 3-phenyl diisocyanate, 4-diphenylpropanediisocyanate, lysine diisocyanate, etc. are mentioned. Even if it uses these diisocyanate by the one sort independent, it may use two or more sorts together.

[0022] (Meta) As an acrylate compound (c) For example, 2-hydroxyethyl (meta) acrylate, 2-hydroxy propyl (meta) acrylate, 2-hydroxy butyl (meta) acrylate, 2-hydroxy-3-phenyl oxy-propyl (meta) acrylate, 1, 4-butanediol monochrome (meta) acrylate, 2-hydroxyalkyl (meta) acryloyl phosphate, 4-hydroxy cyclohexyl (meta) acrylate, 1, 6-hexandiol monochrome (meta) acrylate, Neopentyl glycol monochrome (meta) acrylate, ***** roll pro pansy (meta) acrylate, ***** roll ***** (meta) acrylate, pen ***** (meta) acrylate, dipentaerythritol ***** (meta) acrylate, the following general formula (4)

[0023]

[Formula 4]



[0024] (-- the inside of a formula (4), and R1 -- a hydrogen atom or a methyl group -- being shown -- n -- the integer of 1-15 -- the integer of 1-4 is shown preferably -- the compound obtained by the addition reaction of glycidyl group inclusion compounds, such as acrylate expressed with) (meta) or alkyl glycidyl ether, allyl glycidyl ether, and glycidyl (meta) acrylate, and an acrylic acid (meta) is mentioned Even if it uses these (meta) acrylate compounds (c) by the one sort independent, they may use two or more sorts together. 2-hydroxyethyl (meta) acrylate, 2-hydroxy propyl (meta) acrylate, etc. are desirable among the aforementioned (meta) acrylate compounds (c).

[0025] Synthesis of the urethane (meta) acrylate used with the constituent of this invention can be attained by making diol compounds other than a diol compound (a) react if needed [of the above / the diol compound (a) poly-isocyanate compound (b) acrylate (meta) compound (c) and if needed]. Specifically, it is carried out by making the hydroxyl group of the isocyanate machine of a poly-isocyanate compound (b), a diol compound (a), and other diol compounds, and (meta) the hydroxyl group of an acrylate compound (c) react. This reaction can be performed by the following technique.

a. A diol compound (a) and other diol compounds, Technique b. which makes a poly-isocyanate compound (b) and (meta) an acrylate compound (c) teach and react to a batch A diol compound (a), other diol compounds, and a poly-isocyanate compound (b) are made to react. Then, (meta) technique c. to which an acrylate compound (c) is made to react The poly isocyanate compound (b) and an acrylate (meta) compound (c) are made to react. Then, technique d. to which a diol compound (a) and other diol compounds are made to react A part of poly isocyanate compound (b) and acrylate (meta) compound (c) are made to react. Then, the method of making all diol compounds (a) and 20 - 80% of the weight of other diol compounds react, making the diol compound (a) of the after that remainder react, and making the remaining acrylate (meta) compound (c) react to the last [0026]. In addition, as for each operating rate of a diol compound (a), a poly-isocyanate compound (b), and a hydroxyl-group inclusion (meta) acrylate compound (c), it is desirable that the hydroxyl group of the 1.1 - 3 equivalent and an acrylate (meta) compound (c) is made for the isocyanate machine contained in a poly-isocyanate compound (b) to the hydroxyl-group 1 equivalent contained in a diol compound (a) and other diol compounds to serve as the 0.1 - 1.5 equivalent.

[0027] Moreover, when asking for the adhesion force to higher glass, by the silane coupling agent with the functional group which can react with an isocyanate in a part of acrylate (meta) compound (c), it can replace in the case of the reaction shown above, and can be used for it. As a silane coupling agent used for such the purpose, gamma-aminopropyl trimethoxysilane, gamma-aminopropyl triethoxysilane, gamma-mercapto propyl trimethoxysilane, and gamma-mercapto propyl triethoxysilane are mentioned. These silane coupling agents are preferably used to the hydroxyl-group 1 equivalent of an acrylate (meta) compound (c) in an amount from which the functional group which can react with an isocyanate serves as the 0.05 - 0.3 equivalent, and are used in an amount which turns into the 0.05 - 0.15 equivalent more preferably.

[0028] the above-mentioned reaction -- setting -- urethane-ized catalysts, such as copper naphthenate, naphthenic-acid cobalt, a zinc naphthenate, lauryl acid ** n-butyl tin, a triethylamine, and a triethylenediamine 2-methyl triethylenediamine, -- the total

amount 100 weight section of a reactant -- receiving -- **** for 0.01 - 1 weight sections -- things are made In addition, it is desirable to perform especially a reaction at 30-80 degrees C of **s 10-90 degrees C.

[0029] Thus, as for the desirable number average molecular weight of the urethane (meta) acrylate obtained, it is desirable that it is 1,000-20,000 and is especially 2,000-15,000 from the viewpoint which maintains low the modulus of elasticity in tension of the hardened material obtained, and makes viscosity of the constituent of this invention a suitable level.

[0030] Thus, as for the blending ratio of coal in the constituent of this invention of the urethane (meta) acrylate obtained, it is desirable especially to consider as 20 - 60 % of the weight for maintaining a reliability to the fitness more the coating nature at the time of covering to an optical fiber, the flexibility of covering material after making it harden, and over a long period of time, although 15 - 70 % of the weight is desirable etc. from the purpose which makes a suitable domain viscosity of the constituent of the fracture elongation of a hardened material and this invention.

[0031] As an acrylate compound ("(meta) an acrylate compound (d)" is called below) with which the glass-transition-point temperature of a homopolymer which is another component which constitutes the constituent of this invention becomes less than 0 degree C (meta) For example, isobutyl acrylate, tridecyl acrylate, 2-ethylhexyl acrylate, Laurylacrylate, trioctyl acrylate, 2-methoxy ethyl acrylate, 3-methoxy butyl acrylate, phenoxy ethyl acrylate, Phenol polyethylene-glycol acrylate, nonyl-phenol polyethylene-glycol acrylate, Nonyl-phenol polypropylene-glycol acrylate, 2-hydroxyethyl acrylate, 2-hydroxy propylacrylate, tetrahydrofurfuryl acrylate, 2-acryloyloxyethyl succinic acid, etc. are mentioned.

[0032] Moreover, the acrylic ester which uses as an alcoholic component the monoalcohol compound of the amount of macromolecules which is made to carry out the ring opening polymerization of the cyclic ether compound according to ionic polymerization, is made to close the activity terminal with alcohols, such as a methanol, and is obtained as a desirable (meta) acrylate compound (d) (meta) can be mentioned.

[0033] As the above-mentioned cyclic ether compound, the thing of the carbon numbers 2-5, such as an ethyleneoxide, a propylene oxide, a butene oxide, a tetrahydrofuran, and 3-methyl tetrahydrofuran, can be mentioned preferably. These are one sort independent, or can be used together two or more sorts, and can also be used. As alcohol for closure of the activity terminal, the alcohol of the carbon numbers 1-12, such as a methanol, ethanol, propyl alcohol, and a butanol, is mentioned.

[0034] thus, the polystyrene equivalent weight average molecular weight of the monoalcohol compound of the amount of macromolecules obtained -- 200-10,000 -- it is 500-5,000 preferably When molecular weight is the above-mentioned domain, while the elastic modulus of the hardened material of the constituent of this invention is maintained small, the handling nature of a constituent and the application nature to an optical fiber become good.

[0035] As commercial elegance, among acrylate compounds (d), AIB, LA, (Meta) 2-MTA, screw coat #150, #158, #192 (above, product made from Osaka Organic chemistry), NP-4, NP-8EA, L-A, PO-A, P-200A, HOA-MS (above) The product made from Kyocisha Chemistry, M101, M113, M114, M117 (above, product made from **** Synthetic-chemistry Industry), KAYARAD TC110S (Nippon Kayaku Co., Ltd. make), M-3000-20A, M-3000-21A (Dai-ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd. make), etc. are mentioned.

[0036] Two or more kinds of acrylate (meta) compounds (d) explained in full detail above can be combined, and can be desirable -- put together -- carrying out -- laurylacrylate and nonyl-phenol polyethylene-glycol acrylate -- The number average molecular weight of the nonyl-phenol polyethylene-glycol acrylate of 40-300 and a polyethylene-glycol chain The nonyl-phenol polyethylene-glycol acrylate of 300-1,000, [the number average molecular weight of a polyethylene-glycol chain] Number average molecular weight 500-5, The acrylic ester, the laurylacrylate, and number average molecular weight which use the copolymerization monoalcohol of the ethyleneoxide of 000 and a butene oxide as an alcoholic component the copolymerization monoalcohol of the ethyleneoxide of 500-5,000, and a butene oxide They are each combination, such as acrylic ester used as an alcoholic component, and nonyl-phenol polyethylene-glycol acrylate. Such combination not only can keep low the Young's modulus in the room temperature of a hardened material, but can suppress elevation of the Young's modulus in low temperature.

[0037] (Meta) As for an acrylate compound (d), it is desirable that 10 - 70 % of the weight exists in a resin constituent, and it is more desirable that 20 - 60 % of the weight exists. (Meta) When an acrylate system compound (d) recognizes the amount presence of above, while the modulus of elasticity in tension in the room temperature of a hardened material and the modulus of elasticity in tension in low temperature are maintained low good, there are few remains sheep hardened materials, and a desirable result is brought at the point of a reliability over a long period of time. In addition, a moderate detachability is obtained with moderate adhesion and it is suppressed substantially that a survival remains on glass especially at the time of the sublation from glass.

[0038] Moreover, the constituent of this invention can also add the polymerization nature diluent which is not contained in an acrylate (meta) compound (d) if needed. As this polymerization nature diluent, the compound of a liquid or a solid-state can be mentioned into a molecule in the ordinary temperature which has an acryloyl (meta) machine or at least one vinyl group. (Meta) The compound which has an acryloyl machine or a vinyl group has the polyfunctional nature compound which has two or more single functionality compounds which have one acryloyl (meta) machine, and these bases, and can use any compound. It is desirable to use the single functionality compound which has one piece for an acryloyl machine or a vinyl group especially (meta).

[0039] (Meta) As a single functionality compound which has one acryloyl machine For example, t-butyl (meta) acrylate, stearyl (meta) acrylate, 2-hydroxy-3-phenoxy propyl (meta) acrylate, butoxy ethyl (meta) acrylate, Ethoxy diethylene-glycol (meta) acrylate, cyclohexyl (meta) acrylate, Dicyclopentadienyl (meta) acrylate, dicyclopentanil(metha)acrylate, ***** pen thenyl (meta) acrylate, tricyclo deca nil (meta) acrylate, Isobornyl (meta) acrylate, bornyl (meta) acrylate, A diacetone (meta) acrylamide.

an iso butoxy methyl (meta) acrylanide, N and N-dimethyl (meta) acrylamide, t-octyl (meta) acrylamide, dimethyl aminoethyl (meta) acrylate, diethylaminoethyl (meta) acrylate, 7-amino -3 and 7-dimethyl octyl (meta) acrylate etc. can be mentioned. As commercial elegance, it is Arrow ***** M111, M5600, M5700 (above, product made from **** Synthetic-chemistry Industry), and KAYARAD. R629, R644 (above, Nippon Kayaku Co., Ltd. make), screw coat #155, #3700, IBXA (above, product made from Osaka Organic chemistry), etc. are mentioned.

product made from Osaka Organic chemistry), etc. are mentioned. [0040] moreover, as a polyfunctional nature compound which has two or more acryloyl (meta) machines For example, ***** roll pro pantry (meta) acrylate, pen ***** (meta) acrylate, Ethylene ***** (meta) acrylate, tetrapod ethylene ***** (meta) acrylate, 1, 4-butane ***** (meta) acrylate, 1, 6-hexane ***** (meta) acrylate, Neopentyl glucosol (meta) acrylate, trimethylol-propane ***** ethyl (meta) acrylate, Tris(2-hydroxyethyl)isocyanurate tri(meth)acrylate, Tris (2-hydroxyethyl) iso ***** (meta) acrylate, tricyclodecane ***** (meta) acrylate, the epoxy (meta) acrylate that made acrylate (meta) add to the diglycidyl ether of bisphenol A are mentioned. commercial elegance ***** -- ***** UV, SA1002, and SA2007 (above, Mitsubishi Petrochemical Co., Ltd. make), screw coat #700 (product made from Osaka Organic chemistry), and KAYARAD R-604, DPCA-20, 30, 60 and 120, HX-620, and D- 310, 330 (above, Nippon Kayaku Co., Ltd. make), ***** M-210, 215, 315, 325 (above, product made from **** Synthetic-chemistry Industry), etc. are mentioned

[0041] The molecular weight of the compound which has these (meta) acryloyl machines is usually about 200 to 3,000 domain.

[0042] As a compound which has a vinyl group, N-vinyl pyrrolidone, N-vinyl caprolactam, hydroxy butyl vinyl ether, lauryl vinyl ether, cetyl vinyl ether, 2-ethylhexyl vinyl ether, the triethylene-glycol divinyl ether, etc. are mentioned. N-vinyl pyrrolidone and N-vinyl caprolactam are compounds desirable to the enhancement in the adhesion of the hardened material of the constituent of this invention, and the hardenability of this constituent also of it.

[0043] As for especially these polymerization nature diluents, it is desirable that 1 - 20 % of the weight exists zero to 40% of the weight in the constituent of this invention. The modulus of elasticity in tension in the low temperature of a hardened material goes up, and when it covers to an optical fiber, transmission loss increases superfluous presence.

[0044] The constituent of this invention is hardened by heat and/or the radial slit. A radial slit means infrared radiation, a visible ray, ultraviolet rays, an X-ray, an electron ray, alpha rays, beta rays, a gamma ray, etc. here.

[0045] When making the constituent of this invention heat-harden, a usual radical polymerization initiator can be used. As a radical polymerization initiator, a peroxide and an azo compound can be mentioned, for example, and benzoyl peroxide, t-butyl-oxybenzoate, an azobisisobutyronitril, etc. can be mentioned as an example.

[0046] Moreover, when stiffening the constituent of this invention by the light, ultraviolet rays, etc., a photosensitizer is further used for a polymerization initiator a photopolymerization initiator and if needed. As such a photopolymerization initiator, for example A 1-hydroxy cyclohexyl phenyl ketone,

Since it became timeout time, translation result display processing is stopped.

* NOTICES *

The Japanese Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

EXAMPLE

[Example] Although an example explains this invention concretely below, this invention is not limited to these examples. In addition, having described it as the section below means the weight section.

[0056] The 2 and 6-G t-butyl-p-cresol 0.02 section which is a polymerization inhibitor as the copolymer diol (inclusion =70% of the weight of structure shown by aforementioned formula (2) content =30% of the weight of structure shown by aforementioned formula (1)) 91.30 section of the ethyleneoxide and butene oxide of the tolylene diisocyanate 5.95 section and the number average molecular weight 4,000 and an additive was taught to the reaction container equipped with the example of urethane acrylate polymer synthesis 1 stirring machine. And it ***** until the degree of solution temperature became 10 degrees C or less, stirring these. It stirred for 2 hours, having added the dibutyl tin ***** rate 0.08 section, and controlling the degree of solution temperature at 20-30 degrees C, when the degree of solution temperature became 10 degrees C or less. And the hydroxyethyl acrylate 2.65 section was added there, stirring was continued with the degree of 50-60 degrees C of solution temperature for 4 hours, and the time of a remains isocyanate becoming 0.1 or less % of the weight was considered as the reaction end. The urethane acrylate obtained by this technique is set to UA-1.

[0057] The 2 and 6-G t-butyl-p-cresol 0.02 section which is a polymerization inhibitor as the copolymerization diol (content =80% of the weight of structure shown by aforementioned formula (2) content =20% of the weight of structure shown by aforementioned formula (1)) 91.30 section of the polyethylene oxide and butene oxide of the tolylene diisocyanate 5.95 section and the number average molecular weight 4,000 and an additive was taught to the reaction container equipped with the example of urethane acrylate synthesis 2 stirring machine. And it ice-cooled until the degree of solution temperature became 10 degrees C or less, stirring these. It stirred for 2 hours, having added the dibutyl tin ***** rate 0.08 section, and controlling the degree of solution temperature at 20-30 degrees C, when the degree of solution temperature became 10 degrees C or less. And the hydroxyethyl acrylate 2.65 section was added there, stirring was continued with the degree of 50-60 degrees C of solution temperature for 4 hours, and the time of a remains isocyanate becoming 0.1 or less % of the weight was considered as the reaction end. The urethane acrylate obtained by this technique is set to UA-2.

[0058] The 2 and 6-G t-butyl-p-cresol 0.02 section which is a polymerization inhibitor as the copolymer diol (content =70% of the weight of structure shown by aforementioned formula (2) content =30% of the weight of structure shown by aforementioned formula (1)) 91.30 section of the ethyleneoxide and butene oxide of the tolylene diisocyanate 5.95 section and the number average molecular weight 4,000 and an additive was taught to the reaction container equipped with the example of urethane acrylate synthesis 3 stirring machine. And it ice-cooled until the degree of solution temperature became 10 degrees C or less, stirring these. It stirred for 2 hours, having added the dibutyl tin ***** rate 0.08 section, and controlling the degree of solution temperature at 20-30 degrees C, when the degree of solution temperature became 10 degrees C or less. And the 0.5 sections and the hydroxyethyl acrylate 2.65 section were added for gamma-mercapto propyl trimethoxysilane there, stirring was continued with the degree of 50-60 degrees C of solution temperature for 4 hours, and the time of a remains isocyanate becoming 0.1 or less % of the weight was considered as the reaction end. The urethane acrylate obtained by this technique is set to UA-3.

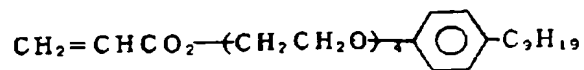
[0059] Each component of the composition shown in examples 1-6, the example 1 of a comparison, and two table 1 was taught to the reaction container equipped with the stirring machine, and it stirred for 3 hours, controlling the degree of solution temperature at 50-60 degrees C. And the constituent stirred uniformly was used for the following examination.

[0060] In addition, in Table 1, nonyl-phenol polyethylene (n= 4) glycol acrylate, nonyl-phenol polyethylene (n= 7) glycol acrylate, M-3000-21A, Lucirin, and CGI-1700 are as follows respectively.

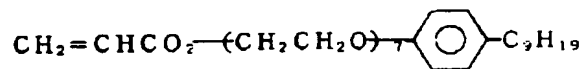
[0061]

[Formula 5]

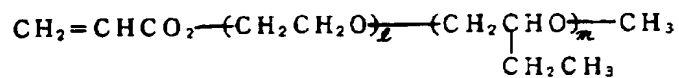
ノニルフェノールポリエチレングリコール (n=4) アクリレート:



ノニルフェノールポリエチレングリコール (n=7) アクリレート:

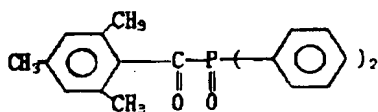


M-3000-21A:

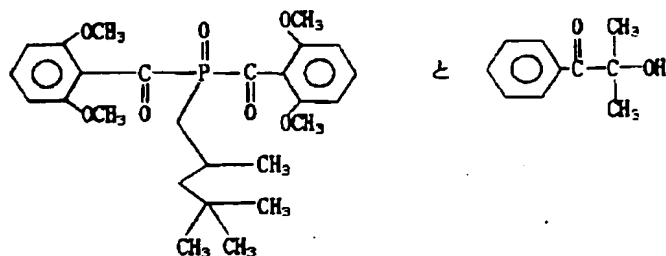


$$l/m=0.6\sim 0.8, \quad l+m=45\sim 55$$

Lucirin:



CGI-1700:



の25/75 (重量比) 混合物

[0062]

[Table 1]

表1

成分 (部)	実施例						比較例	
	1	2	3	4	5	6	1	2
(A)ウレタン(イ)799レ-ト								
UA-1	50.0	-	-	-	50.0	50.0	50.0	-
UA-2	-	50.0	-	-	-	-	-	-
UA-3	-	-	50.0	50.0	-	-	-	50.0
(B)7999レ-ト化合物(d)								
1-メチル-4-ヒドロキシ	21.5	-	21.3	-	-	21.3	11.3	-
7-ヒドロキシ(α=4)799レ-ト								
1-メチル-4-ヒドロキシ	-	21.3	20.0	21.3	-	-	-	11.3
7-ヒドロキシ(α=7)799レ-ト								
7999799レ-ト	20.0	20.0	-	20.0	-	-	-	-
M-3000-21A	-	-	-	-	48.5	27.2	-	-
重合性希釈剤								
メチル-2-ヒドロキシ	7.0	7.0	7.0	7.0	-	-	7.0	7.0
1-メチル-4-ヒドロキシ	-	-	-	-	-	-	30.0	30.0
(C)重合希釈剤								
Lucirin	1.5	1.5	1.5	-	1.5	1.5	1.5	1.5
CGI-1700	-	-	-	1.5	-	-	-	-

[0063] As follows, a modulus of elasticity in tension, adhesion, and the detachability were examined using the constituent obtained above.

[0064] (1) The constituent was applied on the glass plate using the applicator bar of creation: 150 micron ** of the examination

(i) modulus-of-elasticity-in-tension test piece of a modulus of elasticity in tension, 1.0J/irradiated the ultraviolet rays of 2 cm under air at it, and the hardening layer was obtained. Subsequently, from the glass-plate top, it exfoliated, and status manufacture of the hardening layer was carried out at 23 degrees C and 50% of relative humidity for 24 hours, and it was used as the test piece.

(ii) Measurement: JIS of a 23-degree C modulus of elasticity in tension (xkg/mm2) According to K7113, the modulus of elasticity in tension in 23 degrees C was measured. However, a speed of testing is 1mm/min, and computed the modulus of elasticity in tension from the tensile stress which is distorted 2.5% and comes out.

(iii) -40-degree C modulus of elasticity in tension (ykg/mm2)

JIS According to K7113, the modulus of elasticity in tension in -40 degrees C was measured. However, a speed of testing is : 1mm/min, and computed the modulus of elasticity in tension from the tensile stress which is distorted 2.5% and comes out. The ratio (x/y) of a 23 degrees C modulus of elasticity in tension and a -40-degree C modulus of elasticity in tension was combined with the above measurement result, and it was shown in Table 2.

[0065] (2) The liquefied constituent was applied on the quartz plate using the applicator bar of creation: 150 micron ** of the piece of an examination (i) adhesion test of adhesion, 0.1J/irradiated the ultraviolet rays of 2 cm under the nitrogen ambient atmosphere at it, the hardening layer was created, this was cut to 1cm width of face, and it considered as the test piece.

(ii) The hardening layer was removed for the hardening layer on the measurement quartz plate of the adhesion force from right-angled above [of a quartz plate] at the rate of 50mm/min, and the adhesion force (g/cm) over 1cm width of face of hardening layers was measured.

[0066] (3) The liquefied constituent was applied on the quartz plate using the applicator bar of creation: 150 micron ** of the examination (i) detachability test piece of a detachability, 0.1J/irradiated the ultraviolet rays of 2 cm under air at it, and the hardening layer was obtained.

(ii) It judged by viewing and ****ing whether a hardening layer is removed at the rate of 50mm/min in the 180 degree opposite orientation, and the survival remains the hardening layer on the quartz plate from the measurement: quartz plate top of a detachability. The case where O and a survival were checked also by one of technique in the case where a survival is checked by neither of the technique on a glass plate was made into x, and it listed collectively all over Table 2.

[0067]

[Table 2]

表2

	実施例						比較例	
	1	2	3	4	5	6	1	2
23℃の引張弾性率 x [kg/mm ²]	0.07	0.06	0.07	0.06	0.08	0.06	0.07	0.06
-40℃の引張弾性率 y [kg/mm ²]	0.15	0.10	0.25	0.13	0.13	0.13	5.8	6.2
x/y	1/2	1/2	1/4	1/2	1/2	1/2	1/83	1/103
密着性(g/cm)	16	18	24	24	15	15	74	82
耐熱性	○	○	○	○	○	○	×	×

[Translation done.]